

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
11. AUGUST 1960

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTCHRIFT

Nr. 973 995

KLASSE 12k GRUPPE 3

INTERNAT. KLASSE C 01c ———

*M 10509 IVa/12k*

Dr. Richard Bayer, Bad Homburg v. d. Höhe,  
und Otto Hoffmann, Frankfurt/M.  
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

## Verfahren zur Ausnutzung der Reaktionswärme bei der Synthese von Ammoniak oder bei anderen katalytischen Gasreaktionen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 3. August 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 3. September 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 21. Juli 1960

Bei der katalytischen Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff werden pro Tonne Ammoniak etwa 750 000 Cal frei. Die durch den Katalysator geführten Synthesegase, die mit der Reaktionstemperatur in den Katalysator eintreten, würden beim Durchgang durch den Katalysator so hoch erhitzt werden, daß das Gleichgewicht der Reaktion bei sehr niedrigen Ammoniakgehalten läge. Um die Ammoniakausbeute zu erhöhen, werden deshalb die Katalysatorbehälter, z. B. die Röhren, in denen sich der Katalysator befindet oder die er umgibt, gekühlt. Für die Kühlung werden die Synthesegase verwendet. Diese werden zunächst durch einen Ringraum hindurchgeführt, der von dem druckfesten Mantel des Kontaktofens und einem Einsatz gebildet wird, in dem die Katalysa-

torbehälter und ein Wärmeaustauscher liegen. Dadurch wird erreicht, daß der druckfeste Mantel vor zu hoher Erwärmung geschützt wird. Dann werden die Synthesegase in dem Wärmeaustauscher, der gewöhnlich unterhalb der Katalysatorbehälter angeordnet ist, durch mittelbaren Wärmeaustausch mit den umgesetzten Gasen weiter erwärmt. Darauf gelangen sie in den Raum, in dem die Katalysatorbehälter sich befinden, um an diesen im Gegenstrom zu dem durch die Katalysatorbehälter geleiteten Gas entlanggeführt zu werden. Sie kühlen dabei insbesondere die unteren Partien der Katalysatorbehälter und werden selbst auf Reaktionstemperatur vorgewärmt.

Um das Reaktionsgleichgewicht zu verbessern, hat man bei der Synthese von Ammoniak aus

009 572/10

BEST AVAILABLE COPY

Stickstoff und Wasserstoff oder bei anderen katalytischen Gasreaktionen, bei denen das Synthesegas im Kontaktofen durch mittelbaren Wärmeaustausch mit den umgesetzten Gasen vorgewärmt und zur mittelbaren Kühlung des Katalysators verwendet wird, die Kühlung der unteren Partien der Katalysatorbehälter dadurch verstärkt, daß den Synthesegasen, die aus dem Wärmeaustauscher in den Raum übertreten, in dem sich die Katalysatorbehälter befinden, kaltes Synthesegas zugesetzt wurde.

Die umgesetzten Gase geben nach Austritt aus den Katalysatorbehältern einen Teil ihrer Reaktionswärme im Wärmeaustauscher an das Synthesegas ab und verlassen dann den Kontaktofen mit Temperaturen von etwa 150 bis 200° C. Sie werden zwecks Ammoniakabscheidung mehrstufig auf Temperaturen von etwa 0 bis 20° C gekühlt und nach Abtrennung des kondensierten Ammoniaks unter Zusatz von frischem Synthesegas in den Kontaktofen zurückgeleitet. Die Reaktionswärme geht hierbei ungenutzt in die Kühlmittel über.

Nach einem anderen bekannten Verfahren wurde eine überschüssige Menge von Synthesegas in den Ofen eingeführt. Die gesamte Gasmenge strömte durch den Ringraum zwischen dem Mantel des Kontaktofens und dem Einsatz, der den Katalysatorraum umgibt, und durch den Wärmeaustauscher in den Raum, in dem sich die Katalysatorbehälter befinden. Beim Durchgang durch diesen Raum kühlt sie die Katalysatorbehälter und wurde selbst auf Reaktionstemperatur erwärmt. Darauf gelangte ein Teil des erwärmten Gases in den Katalysator, während der Überschuß durch eine Bohrung im oberen Deckel des Kontaktofens abgeführt wurde. Dieses Gas, das wegen seiner zu hohen Temperatur nicht unmittelbar in einen Kühler geschickt werden konnte, wurde in einer Mischdüse mit normalem Kreislaufgas, das vor dem Ofen entnommen wurde, auf etwa 200° C gekühlt. Es gelangte nach weiterer Abkühlung in einem Wasserkühler wieder in den Ofen. Es ist auch vorgesehen worden, die in dem heißen Überschußgas enthaltene Wärme zur Dampferzeugung nutzbar zu machen und so einen Teil der Reaktionswärme zu gewinnen.

Von diesem Verfahren wurde außer der Dampferzeugung durch die Reaktionswärme, insbesondere bei Durchführung der Synthese unter einem Druck von über 300 Atmosphären, eine Steigerung des Umsatzes und der Produktion erwartet. Indessen zeigte sich, daß bei Abführung von heißem Gas aus dem oberen Teil des Kontaktofens der untere Teil des Kontaktraumes zu kalt wird, der Kontaktraum also nicht in seiner ganzen Länge ausgenutzt werden kann. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde vorgesehen, als Ersatz für das oben aus dem Kontaktofen abgeführte heiße Gas nicht Frisch- oder Kaltgas unten in den Ofen einzuführen, sondern einen Teil des in der Mischdüse auf 200° C abgekühlten Gases unten in den Ofen einzuleiten. Hierdurch werden aber zusätzliche Einrichtungen erforderlich, die den Synthesebetrieb schwieriger gestalten. Auch ist es nicht mehr möglich, die

gesamte, mit dem heißen Gas aus dem Ofen abgeführte Wärme für die Dampferzeugung nutzbar zu machen.

Erfindungsgemäß werden diese Nachteile dadurch beseitigt, daß der in den Wärmeaustauscher des Kontaktofens eingeführte Gasüberschuß bereits aus oder unmittelbar hinter dem Wärmeaustauscher vor Eintritt des Gases in den Kontaktraum, d. h. bevor das Gas mit den Wandungen der Katalysatorbehälter in Berührung tritt, abgeführt wird, nachdem das Gas durch Wärmeaustausch auf Temperaturen von 300 bis 400° C und höher erwärmt worden ist. Zweckmäßig wird das Gas aus dem heißesten Teil des Wärmeaustauschers entnommen. Dadurch wird der Wärmeaustausch im Kontakt selbst wesentlich günstiger gestaltet, und es gelingt, das Gas aus dem Kontakt mit einer Temperatur abzuleiten, bei der ein optimaler Umsatz von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gewährleistet ist. Andere zusätzliche Einrichtungen als die für die Dampfgewinnung aus dem heißen Kreislaufgas sind nicht mehr erforderlich. Auch der Gaskreislauf selbst ist apparativ einfach. Besonders zweckmäßig gestaltet sich das Verfahren gemäß der Erfindung, wenn Kontaktofen benutzt werden, die bisher mit Kaltgaszufuhr arbeiteten, weil durch die Kaltgaszuführung das heiße Gas aus dem Wärmeaustauscher abgezweigt werden kann, das erfindungsgemäß in die Dampferzeugung geht.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Erfindung die zweckmäßigste Kühlung des Katalysators und die damit verbundene günstigste Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes bei entsprechender Ausbeuteerhöhung erzielt werden kann.

An Hand der Zeichnung sei die Erfindung des weiteren erläutert.

Abb. 1 zeigt schematisch und beispielsweise eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens, in

Abb. 2 und 3 sind beispielsweise zwei Ausführungsformen des Kontaktofens in senkrechtem Schnitt in ihren Einzelheiten dargestellt.

Der Kontaktofen nach Abb. 2 besteht im wesentlichen aus dem Raum *a* für die Unterbringung des Katalysators und aus dem Raum *b*, der den Wärmeaustauscher aufnimmt. Der druckfeste Mantel 22 des Kontaktofens ist oben und unten durch Deckel 40 und 41 abgeschlossen. Das Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff gelangt durch die Leitung 1 in den Raum 42, der gegen den Katalysatorraum abgeschlossen ist. Es strömt in dem Ringraum 2 zwischen dem druckfesten Mantel 22 und dem Innenmantel 23 abwärts, um bei 3 unten in den Wärmeaustauscher einzutreten. Es strömt weiter durch den Wärmeaustauscher, den Katalysatorraum und den Katalysator 15. Der Wärmeaustauscher besteht aus den Röhren 6, die zwischen Rohrböden 7 angeordnet sind und durch die das umgesetzte, aus dem Katalysator 15 kommende Gas abwärts strömt. Ferner sind Leitbleche 5 vorgesehen.

Aus dem Raum 17 unter dem untersten Rohrboden wird das umgesetzte Gas durch die Bohrung 18 und durch die Leitung 19, wie aus Abb. 1 er-

sichtlich, der Kühlung zugeführt, die aus einem Wasserkühler 31, einem Wärmeaustauscher 32 und einem mit verdampfenden Ammoniak betriebenen Kühler 33 besteht. Durch den Kühler 33 gelangt das Gas in den Ammoniakabscheider 34, um nach Abtrennung des Ammoniaks durch die Leitung 35, den Wärmeaustauscher 32, die Leitung 36, mittels der Gasumwälzpumpe 30, durch die Leitung 1 in den Kontaktofen zurückgefördert zu werden. Durch die Leitung 37 wird frisches Synthesegas in den Gaskreislauf gegeben. Das im Abscheider flüssig ausgeschiedene Ammoniak kann teils durch die Leitung 38 in flüssiger Form als Endprodukt abgezogen werden, teils durch die Leitung 39 in den Kühler 33 eingeführt werden, in dem es unter Kälteabgabe verdampft und den es als gasförmiges Ammoniak verläßt.

Erfindungsgemäß wird nun aus dem oberen Teil 4 des Wärmeaustauschers *b* in Abb. 2 ein Teil des Synthesegases durch die Leitung 24, die oben bei 25 offen ist, abgeführt. Diese Leitung diene beim Betrieb des Ofens mit »Kaltgaszufuhr« zum Einleiten von kaltem Synthesegas zum Raum *b* des Kontaktofens. Durch die Leitungen 24 und 21 wird das abgezweigte heiße Gas dem in Abb. 1 dargestellten Dampferzeuger 27 zugeleitet. Der erzeugte Dampf verläßt den Dampferzeuger durch die Leitung 44. 45 ist die Speisewasserzufuhr. Durch die Schlange 26 od. dgl. strömt das Gas weiter in den Kühler 28, um bei 29 in die Leitung 36 des Gaskreislaufes zu gelangen. Für die Regelung der Gasmengen, die durch den Dampferzeugerkreislauf gehen, ist z. B. ein Regelorgan 46 vorgesehen.

Dadurch, daß durch den Wärmeaustauscher überschüssiges Gas geführt wird, wird einerseits der Wärmeübergang im Wärmeaustauscher verbessert, andererseits hat das Gas, das aus dem Wärmeaustauscher in den Katalysatorraum übertritt, etwa die Temperatur, die man sonst nur mit Kaltgaszusatz erreichen kann. Demgemäß werden die unteren Teile der Katalysatorbehälter verhältnismäßig gut gekühlt, und es wird eine gute Gleichgewichtslage im umgesetzten Gas bei seinem Austritt aus dem Katalysator erreicht.

Das Gas, das aus dem Wärmeaustauscher in den Katalysatorraum kommt, strömt in bekannter Weise an den in Abb. 2 dargestellten Rohren 9, die in den Rohrböden 8 und 10 befestigt sind, in die Höhe und tritt durch das Rohr 11 und eine im Rohr 12 untergebrachte elektrische Heizeinrichtung 13, die beim Inangsetzen des Ofens Verwendung finden kann, in den Raum 48 über dem Boden 10 und aus diesem Raum bei 14 in die Katalysatorbehälter 9. Aus diesem strömt das umgesetzte Gas durch den Raum 16 unter den untersten Rohrböden 8 in den Wärmeaustauscher und weiter, wie bereits beschrieben, in die Kühlung.

#### Beispiele

1. Bei der Anordnung gemäß Abb. 1 und 2 werden dem Ofen, der etwa 2 m<sup>3</sup> Katalysator enthält und bei 300 at arbeitet, durch die Leitung 1 etwa 55 000 Nm<sup>3</sup>/Std. Gas zugeführt. Davon werden

etwa 15 000 Nm<sup>3</sup>/Std. mit einer Temperatur von z. B. 400° C durch die Leitungen 24 und 21 abgezogen. Hieraus werden im Dampfkessel 27 etwa 1,5 t/Std. Dampf von 2 bis 3 atü gewonnen. Der Rest des Gases, also 40 000 Nm<sup>3</sup>/Std., geht in der üblichen Weise zum Katalysator. Durch die Umsetzung entstehen etwa 36 000 Nm<sup>3</sup>/Std. Gas mit 15% N H<sub>3</sub>, die den Ofen durch Leitung 19 verlassen. In der Abscheideflasche 34 werden stündlich etwa 3 t Ammoniak ausgeschieden.

In der gleichen Weise kann auch der Kontaktofen nach Abb. 3 betrieben werden, der sich von dem nach Abb. 2 im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß der Katalysator zwischen Kühlrohren 51 angeordnet ist. Die für das Anfahren des Ofens erforderliche Einrichtung 52 für die Erhitzung des Synthesegases auf Reaktionstemperatur ist in den Rohren 53 und 54 untergebracht.

2. In einen Ofen nach der Art des im Beispiel 1 benutzten, dessen innere Teile jedoch aus Kupferlegierungen, z. B. Mangankupfer, und/oder aus austenitischem Chromnickelstahl hergestellt oder mit den genannten Materialien überzogen oder plattiert sind und der mit einem aus Zinkoxyd und Chromsäure bestehenden Katalysator gefüllt ist, werden etwa 50 000 Nm<sup>3</sup>/Std. Synthesegas mit einem Gehalt von etwa 20 bis 30% CO eingeleitet. Zunächst werden etwa 15 000 Nm<sup>3</sup>/Std. durch die Leitungen 24 und 21, die ebenfalls mit Kupfer ausgekleidet sind, mit einer Temperatur von etwa 300° C abgezogen. Durch Abgabe eines Teiles der in diesem Gas enthaltenen Wärmemenge werden im Dampfkessel 27 etwa 0,9 t/Std. Dampf von etwa 2 atü Druck gewonnen, während die restliche Wärme in einem nachgeschalteten Wasserkühler abgeführt wird. Etwa 35 000 Nm<sup>3</sup>/Std. des in dem Ofen eingeführten Gases strömen nach der Vorwärmung auf etwa 300° C im Vorwärmeileit erst in indirektem Wärmeaustausch mit dem Katalysator an diesem vorüber und dann durch diesen hindurch, wobei sich ein Teil der Gase zu Methanol und/oder höheren Alkoholen, Säuren, Aldehyden und anderen organischen Verbindungen umsetzt. Nach Abgabe eines Teiles der in den Gasen enthaltenen Wärme im Wärmeaustauscherteil und nach weiterer Kühlung durch Kühlwasser werden etwa 2,4 t/Std. Methanol oder eine entsprechende Menge höherer Alkohole flüssig ausgeschieden und in der Abscheideflasche 34 gesammelt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff und zur Durchführung anderer katalytischer exothermer Gasreaktionen in einem Kontaktofen, der mit Wärmeaustauscher und einem den Katalysatorraum und den Wärmeaustauscher umgebenden Ringraum derart ausgestattet ist, daß das zur Reaktion gehende Gas nacheinander durch den Ringraum und durch den Wärmeaustauscher hindurch und an den Wandungen der den Katalysator enthaltenden Behälter im Gegenstrom zu den durch diese geleiteten Gasen entlang-

geführt und dabei unter Ausnutzung der Reaktionswärme auf Reaktionstemperatur erhitzt wird, und daß ein Teil des erwärmten Gases vor Eintritt in den Katalysator aus dem Kontaktofen abgezweigt und nach Ausnutzung seiner fühlbaren Wärme für die Dampferzeugung in den Kontaktofen zurückgegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Teil des Gases, der von dem zur Reaktion gehenden Gas abgezweigt wird, schon aus oder unmittelbar hinter dem Wärmeaustauscher entnommen wird, nachdem das Gas durch Wärmeaustausch auf Temperaturen von etwa 300 bis 400° C und höher erwärmt worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Kontaktofen, bei denen bisher kaltes Gas dem Synthesegas vor seinem Wärmeaustausch an den Kontaktbehältern zugesetzt wurde, die Leitung, die für diesen

Zweck vorgesehen war, dazu benutzt wird, um das überschüssige Gas aus dem Kontaktofen abzuführen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das durch den Dampferzeuger geführte Kreislaufgas mit Hilfe der Umwälzpumpe gefördert wird, die den Kreislauf des Synthesegases durch den Kontaktofen aufrechterhält.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 619 295;  
britische Patentschrift Nr. 392 688;  
deutsche Patentanmeldungen U 500 IV b/12 g (bekanntgemacht am 21. 6. 1951), p 24078 IV d/12 o D (bekanntgemacht am 22. 2. 1951);  
Fiat-Mikrofilm Reel F 209 Frames 1917-1941 PBL 74300 des Versuchsberichtes der Ammoniakwerke Merseburg vom 8. 9. 1941.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY

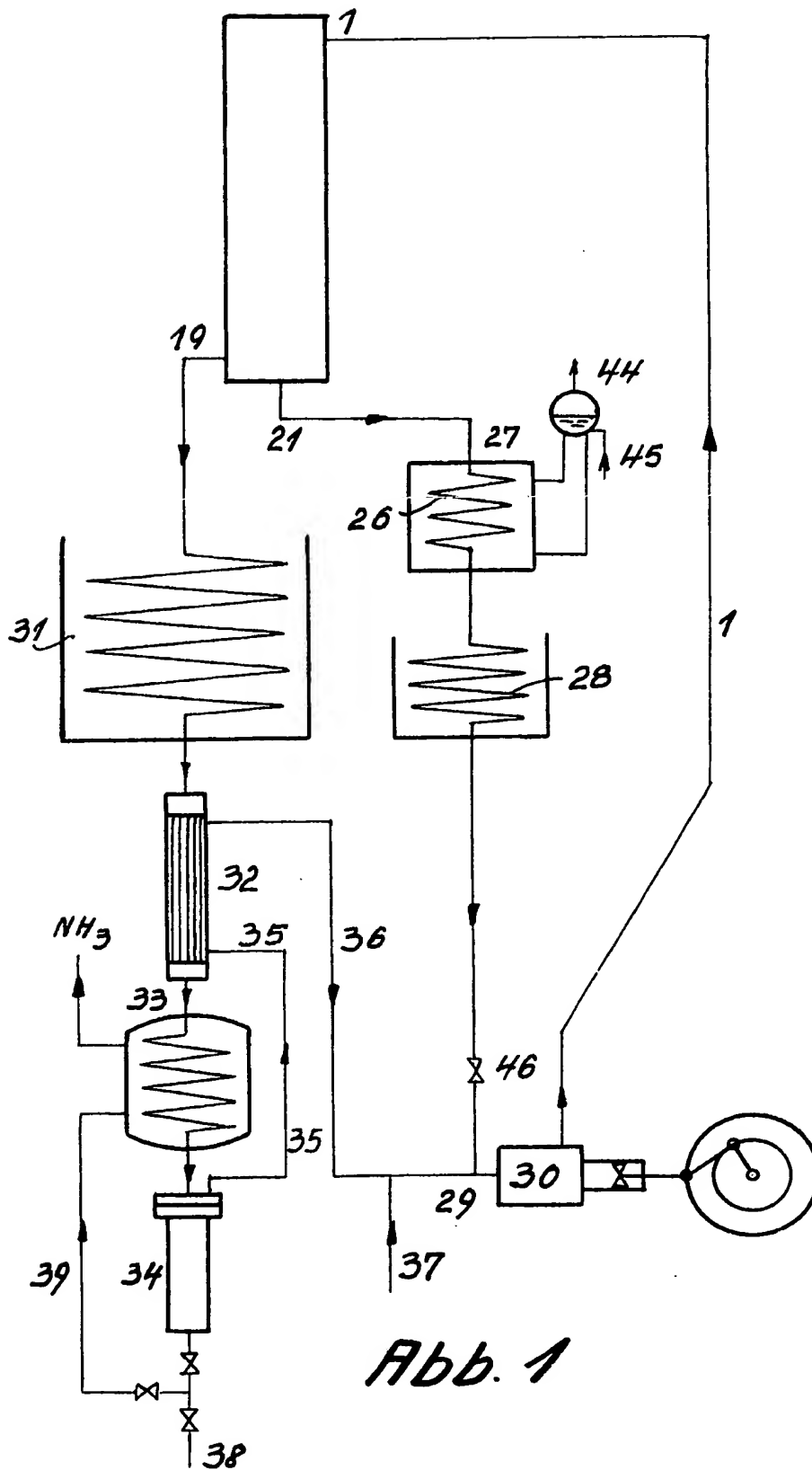


Abb. 1

BEST AVAILABLE COPY

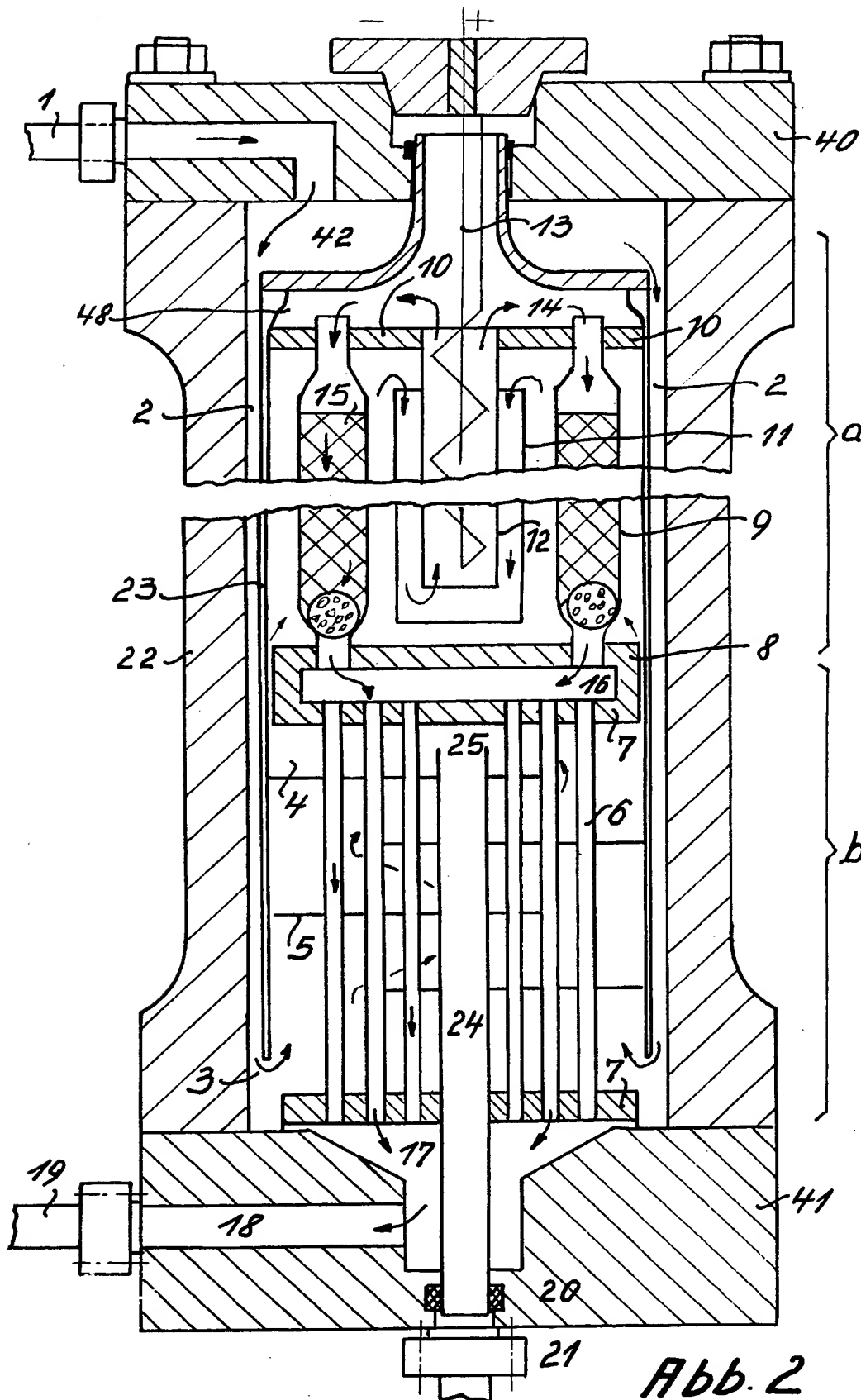


Abb. 2

BEST AVAILABLE COPY

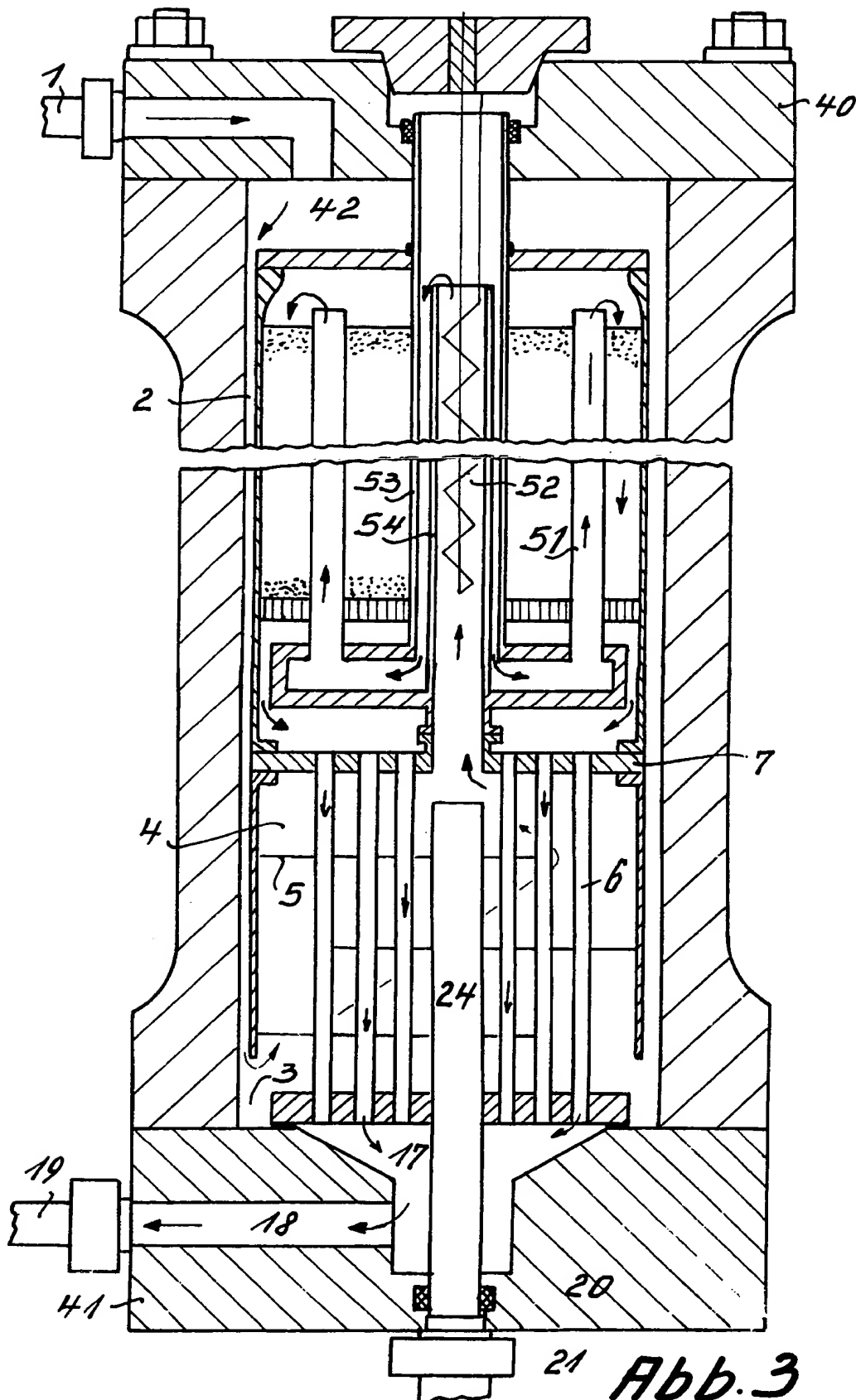


Abb. 3

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**